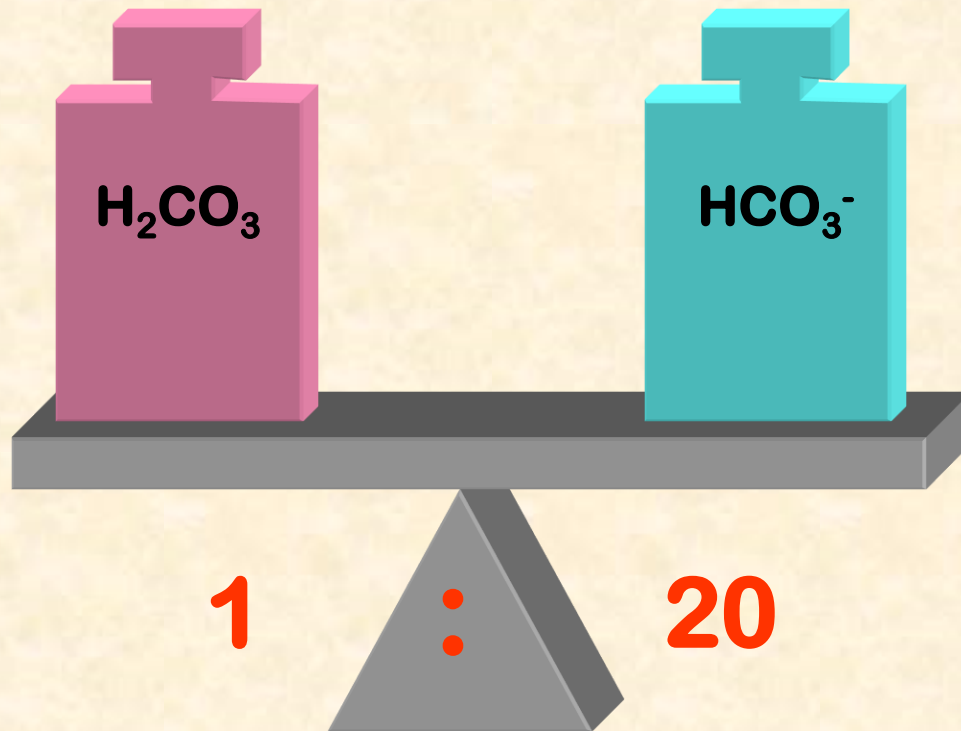


Équilibre acido-basique



Solutions tampon

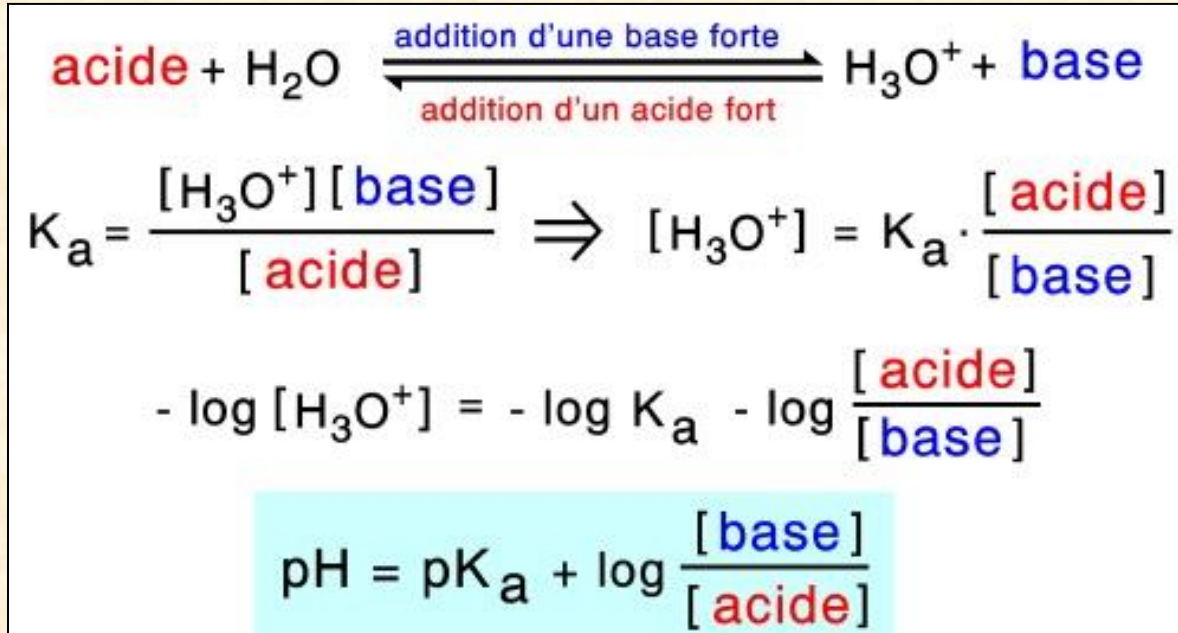
- **Définition:** compensation de la variation du pH (neutralisation des acides/bases, effet limité)
 - Neutralisation des acides: acide faible + son sel avec une base forte ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)
 - Neutralisation des bases: base faible + son sel avec un acide fort ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$)
- **Action:** dissociation \rightarrow ions; exemple: acide faible (HA) + son sel (BA) avec une base forte (BOH)



- Les anions A^- acceptent des protons (ajout d'un acide)
- Ajout d'une base: les cations H_3O^+ libèrent les protons.

pH des systèmes tampon

- Tampon formé d'un acide faible + son sel avec une base forte:



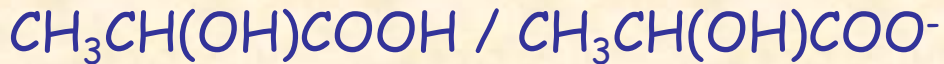
- Équation d'Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjuguée}]}{[\text{acide non - dissocié}]}$$

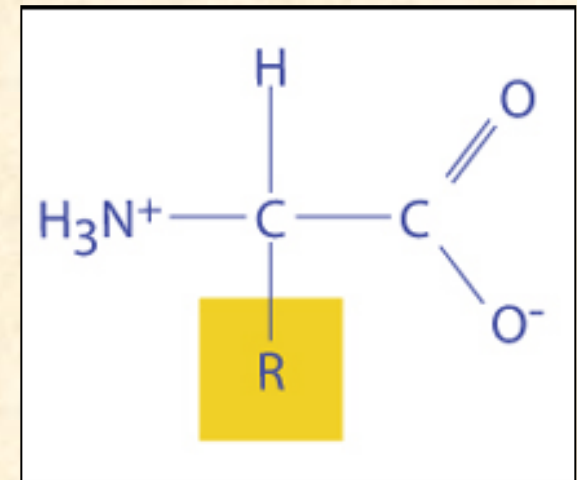
- $\text{pH} = \text{p}K_a \rightarrow [\text{base conjuguée}] = [\text{acide non-dissocié}] \rightarrow$ l'acide faible est 50% dissocié
- Pouvoir tampon: maximal au $\text{p}K_a$, limité à l'intervalle $[\text{p}K_a \pm 1]$.

Exemples de systèmes tampon

- Acide acétique/acétate: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
- Ammoniac/ammonium: $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$
- Acide carbonique/bicarbonate: $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$
- Bi-phosphate/mono-phosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- Acide lactique/lactate



- Acides aminés: NH_3^+ , COO^- ± chaîne latérale (fonctions ionisables)
 - Charge électrique variable selon le pH
 - $\text{pI} \rightarrow$ charge nette 0 (zwitterion)
 - $\text{pH} < \text{pI} \rightarrow$ charge nette (+)
 - $\text{pH} > \text{pI} \rightarrow$ charge nette (-).

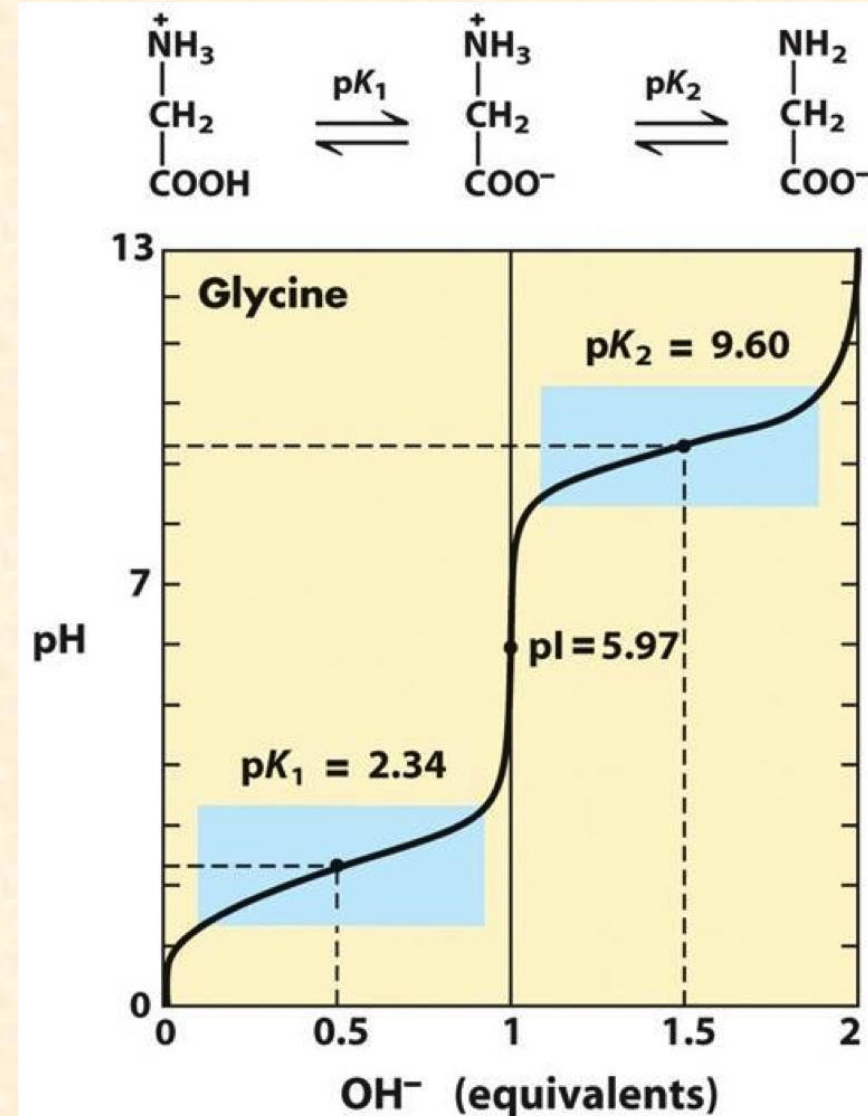


Acides aminés comme systèmes tampon

- **Première dissociation:** groupement COOH (50% au pK_{a1})
- **Seconde dissociation:** groupement NH_3^+ (50% au pK_{a2})
- **pH isoélectrique (pI):** pH correspondant au zwitterion
- **pI:** moyenne des pK_a adjacents au zwitterion

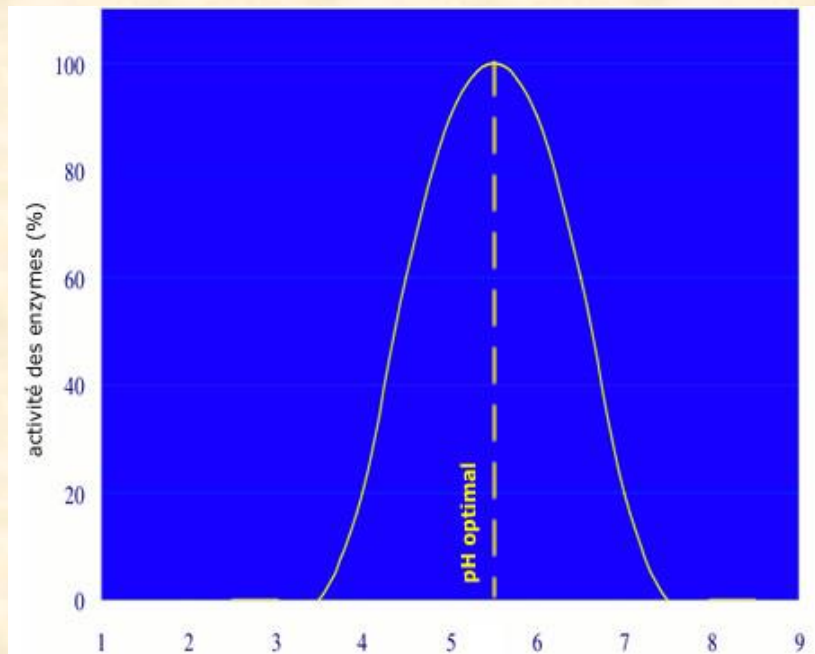
$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

(acide mono-amino, mono-carboxylique).



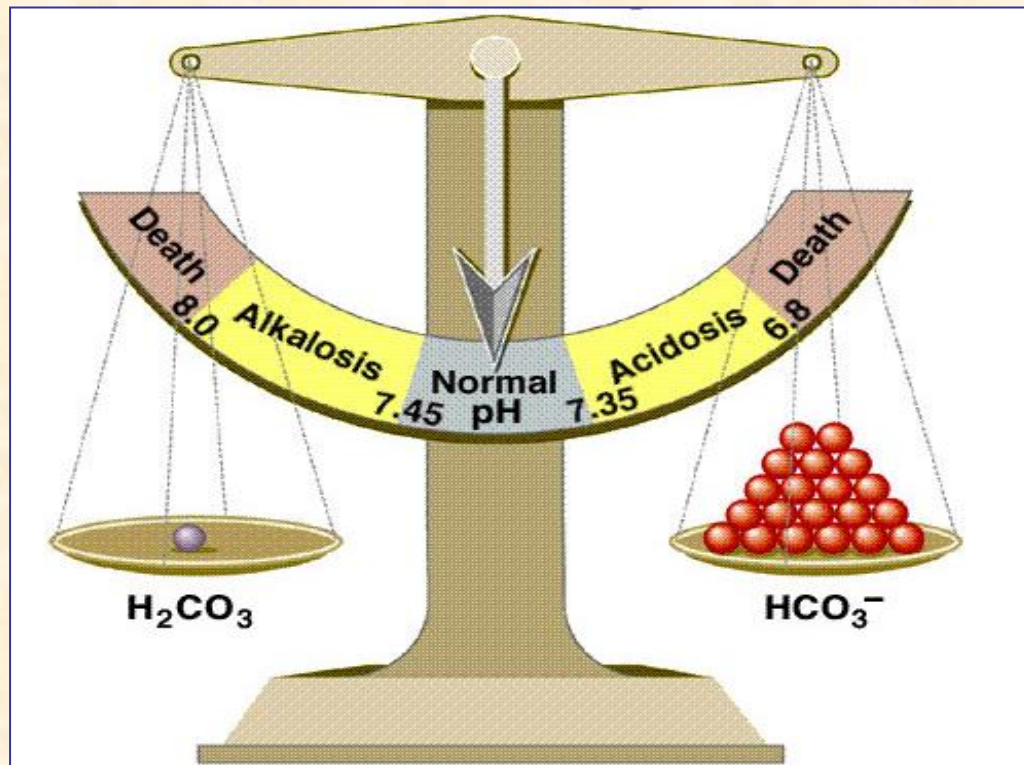
Importance du pH en biologie

- Les cellules vivent dans un milieu (sang, liquide interstitiel) où le pH est stable: toute variation du pH modifie la structure des protéines
- Variation du pH → dénaturation → inactivation des protéines.



pH sanguin

Valeurs normales: 7,35 - 7,45 (moyenne 7,40)

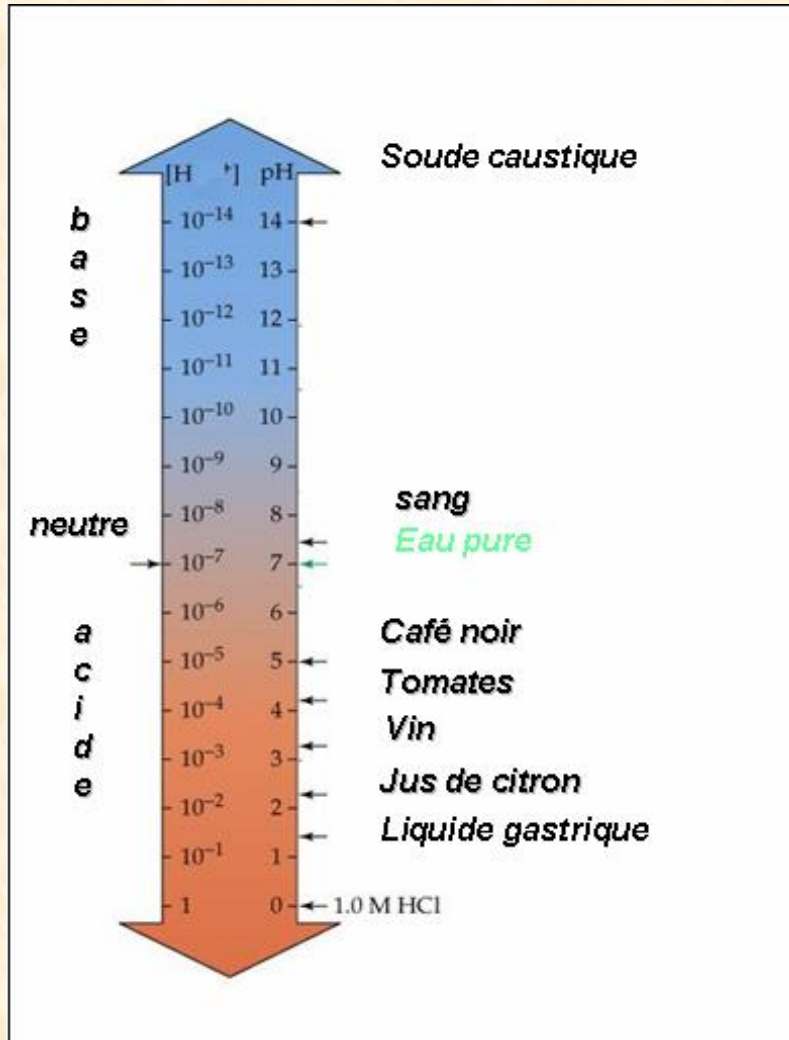


Acidose: $pH < 7,35$; alcalose: $pH > 7,45$

Exemple: $pH = 7,20$ (chimiquement: alcalin, physiologiquement: acidose)

Perturbation du pH sanguin

- Aliments riches en acides faibles: vinaigre, fruits (acide citrique, acide malique...)



Perturbation du pH sanguin

- **Acidification:** métabolisme → production de H^+
 - **Composés volatiles:** $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$
 - **Acides non-volatiles:**
 - Catabolisme du glucose → acide lactique, pyruvique
 - Foie (jeûne prolongé) → corps cétoniques
 - Catabolisme des acides aminés soufrés → H_2SO_4
 - Catabolisme des nucléotides → H_3PO_4
- **Alcalinisation :** vomissements → perte du suc gastrique (HCl).

Maintien du pH sanguin constant

Plusieurs mécanismes de régulation → stabilité du pH sanguin

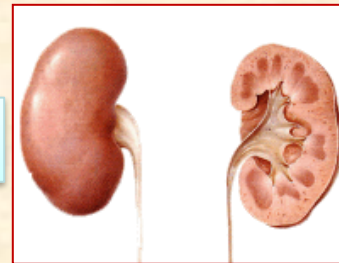
Action instantanée: tampons sanguins et intracellulaires



Action rapide: ventilation pulmonaire → élimination du CO_2



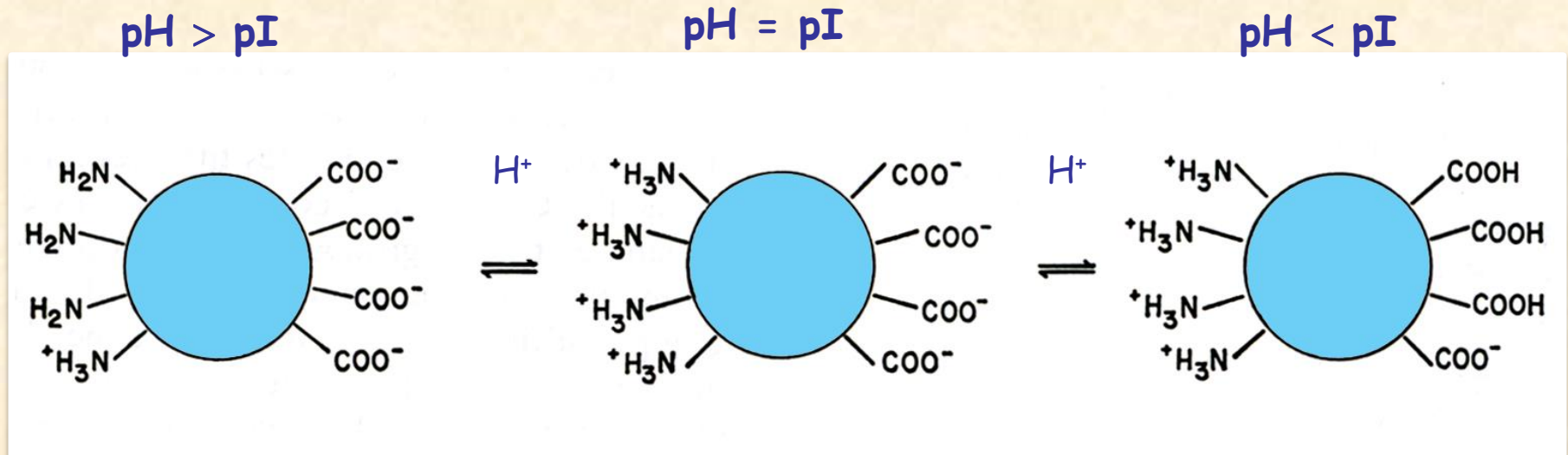
Action lente: excrétion des H^+ , réabsorption du HCO_3^-



Systemes tampon sanguins

- **Tampons sanguins:** tampon biphosphate - mono-phosphate, tampon acide carbonique - bicarbonate, protéines du sang

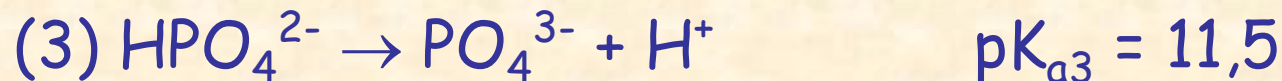
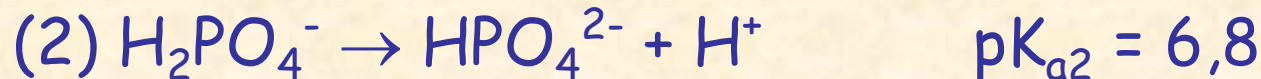
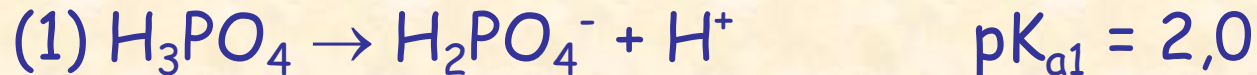
Protéines du sang



- Faible pouvoir tampon: abondantes (6-8 g/dL), mais pK_a des acides aminés constitutifs éloigné du pH physiologique.

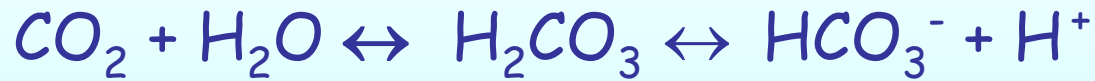
Tampon biphosphate-monophosphate

- $H_3PO_4 \rightarrow 3$ paliers de dissociation



- $pK_{a2} \approx \text{pH sanguin}$: prédominance des ions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}
- **Faible pouvoir tampon**: concentration \downarrow dans le sang
- **Importance**: maintien du pH intracellulaire, neutralisation de l'acidité urinaire.

Tampon acide carbonique-bicarbonate

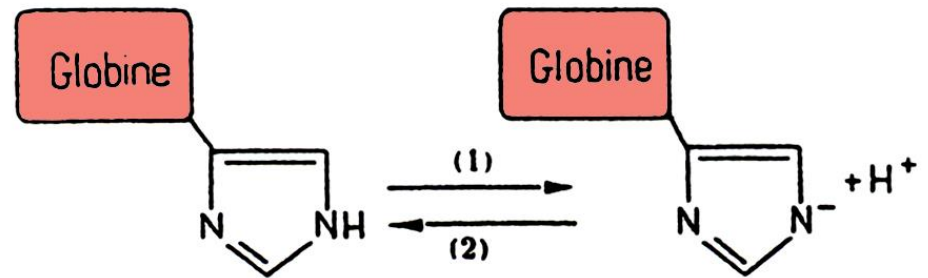


$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) = 6,33 + \log 20 = 7,40$$

- Rapport $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 20 \rightarrow$ le tampon est efficace
- Forte contribution au pouvoir tampon: pK_a éloigné du pH sanguin, mais $[\text{HCO}_3^-] \uparrow$
- Amélioration du pouvoir tampon: ventilation \rightarrow évacuation du $\text{CO}_2 \rightarrow$ équilibre des réactions déplacé vers la gauche.

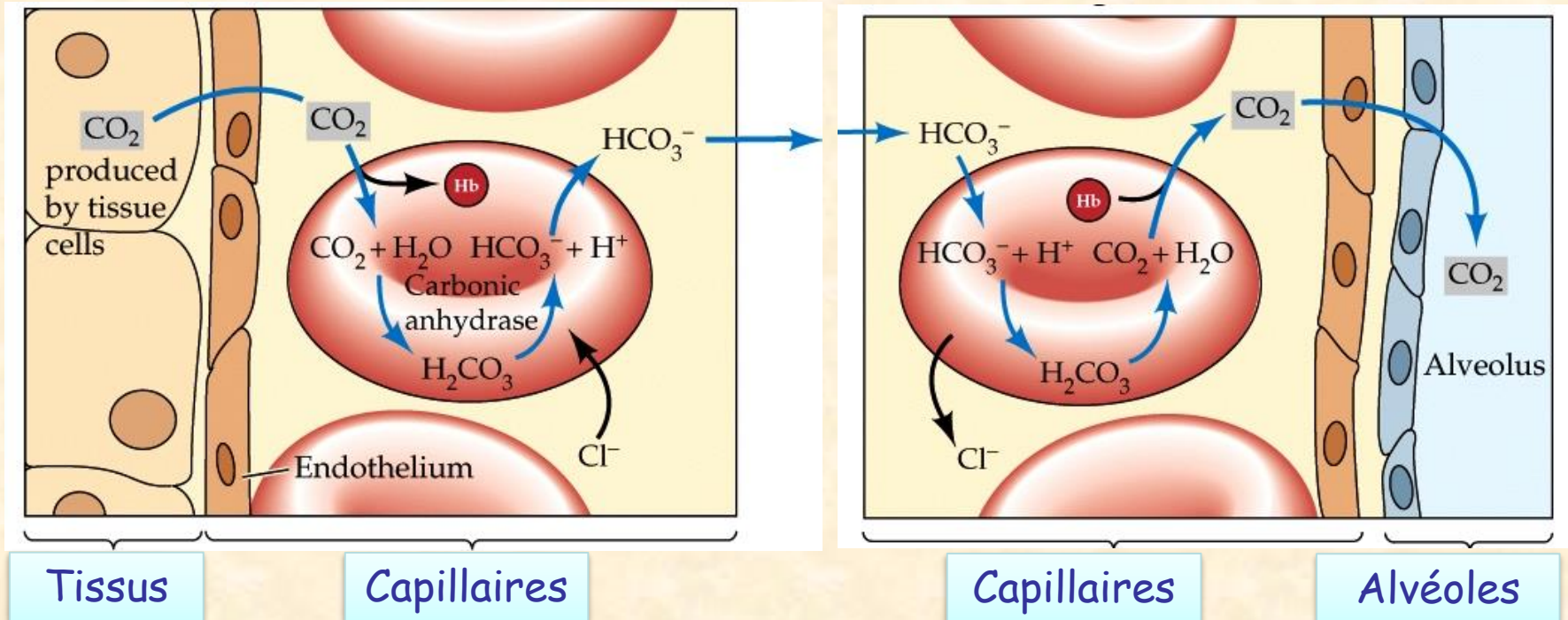
Tampon hémoglobine

- **Hématies**: riches en hémoglobine (≈ 15 g/dL sang)
- **Hémoglobine riche en His** (33 résidus /molécule)
 - pH intracellulaire: $\approx 50\%$ de chacune des 2 formes de l'histidine
- **Tampon efficace**: [hémoglobine] \uparrow , richesse en His.



Intervention des hématies

- Relation avec le tampon acide carbonique-bicarbonate
 - Tissus: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{hématies} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ (anhydrase carbonique)
 - $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{sang} \rightarrow \text{régénération du tampon acide carbonique-bicarbonate}$
- Fixation des H^+ par l'Hb: $\text{Hb}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HHb}$ (Hb réduite).



Régulation ventilatoire et rénale

- **Hyperventilation** (\uparrow fréquence, amplitude des mouvements respiratoires) $\rightarrow \uparrow$ pH (7,4 \rightarrow 7,6/min)
 - Rejet du $\text{CO}_2 \rightarrow$ équilibre des réactions déplacé vers la gauche



- **Hypoventilation** (\uparrow pCO_2) $\rightarrow \downarrow$ pH sanguin
- \uparrow $[\text{CO}_2]$: **facteur acidifiant** \rightarrow correction par hyperventilation
- **Régulation rénale**: excrétion des H^+ , réabsorption du HCO_3^-
 \rightarrow action lente, mais durable.

Acidoses et alcaloses

			[HCO ₃ ⁻]	PCO ₂
ACIDOSE	pH < 7,35	respiratoire	↗	↗
		métabolique	↘	↘ <i>ou normal</i>
ALCALOSE	pH > 7,45	respiratoire	↘	↘
		métabolique	↗	↗ <i>ou normal</i>

Acidoses et alcaloses

- **Acidose métabolique**

- Accumulation d'acides: acidocétose diabétique, acidose lactique (hypoxie, maladies mitochondriales), acidémies organiques, acidose tubulaire rénale...
- Perte du HCO_3^- (syndrome diarrhéique)

- **Acidose respiratoire ($\uparrow \text{pCO}_2$)**

- Insuffisance respiratoire (pneumonies, broncho-pneumonies), surdosage des médicaments/drogues qui dépriment les centres respirateurs (morphine...)

- **Alcalose métabolique**

- Accumulation de bases (intoxications)
- Perte de H^+ (vomissements, surdosage des diurétiques...)

- **Alcalose respiratoire ($\downarrow \text{pCO}_2$)**

- Hyperventilation (hystérie, altitude élevée, maladies respiratoires), intoxications (salicylates)...